

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11) 特許出願公告番号

特公平6-22574

(24) (44) 公告日 平成6年(1994)3月30日

(51) Int. Cl.⁵
A61L 27/00
A61K 6/00
C04B 35/10
35/48

識別記号 庁内整理番号
K 7167-4C
7019-4C
Z 8924-4G
Z

F I

発明の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願昭62-271677
(22) 出願日 昭和62年(1987)10月29日
(65) 公開番号 特開平1-115360
(43) 公開日 平成1年(1989)5月8日

(71) 出願人 99999999
ホーヤ株式会社
東京都新宿区中落合2丁目7番5号
(72) 発明者 春日 敏宏
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
(72) 発明者 中島 紀一
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
(74) 代理人 弁理士 中村 静男

審査官 高梨 操

(54) 【発明の名称】無機生体材料およびその製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】重量基準で、

CaO 12~56%
P₂O₅ 1~27%
SiO₂ 22~50%
MgO 0~34%
Al₂O₃ 0~25%

の範囲で上記成分を含有し、CaO、P₂O₅、SiO₂、MgO及びAl₂O₃の含有量合計が90%以上である組成を有する結晶化ガラスを、重量基準で1~100%の部分安定化ジルコニアと99~0%のα-アルミナとから成るジルコニア系セラミックス中に、結晶化ガラスとジルコニア系セラミックスとの合計体積基準で5~50%分散させた複合セラミックスからなることを特徴とする無機生体材料。

2

【請求項2】重量基準で、

CaO 12~56%
P₂O₅ 1~27%
SiO₂ 22~50%
MgO 0~34%
Al₂O₃ 0~25%

の範囲で上記成分を含有し、CaO、P₂O₅、SiO₂、MgO及びAl₂O₃の含有量合計が90%以上である組成を有し、かつ200メッシュよりも細かい粒度を有するガラス粉末を、重量基準で1~100%の部分安定化ジルコニアと99~0%のα-アルミナとから成り、前記ガラス粉末よりも細かい粒度を有するジルコニア系粉末に、ガラス粉末とジルコニア系粉末との合計体積基準で5~50%混合し、この混合物を所定の形に成形した後に、この成形体中のガラスからアパタイト結晶

と、ウォラストナイト、ジオプサイド、フォルステライト、オケルマナイト及びアノルサイトから選ばれるアルカリ土類ケイ酸塩結晶の1種または2種以上とが析出する温度域で熱処理し、次いでジルコニア系粉末の焼結温度域で熱処理することを特徴とする無機生体材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、人工骨、人工歯根などのインプラント材料として有用な無機生体材料およびその製造方法に関するものである。

【従来の技術およびその問題点】

セラミックスは高分子材料で、金属材料に比べて生体為害性がない点で生体材料として注目され、近年その進歩が著しい。アルミニナセラミックスは人工骨、人工歯根として実用化されており、高強度であること、医学的安全性、信頼性から高く評価されている。また、ジルコニアセラミックスはアルミニナセラミックスよりも強度や韌性が高く、生体親和性もアルミニナセラミックスと同様に良いことが報告されており、実用化への研究が進められている。しかしながら、アルミニナセラミックスやジルコニアセラミックスは、骨と直接化学結合しないため、長期の使用において、ルーズニングの起こる可能性があり、現にそのような臨床例も数例報告されている。一方、セラミックスの中には骨と化学結合をつくる、いわゆるバイオアクティブセラミックスが知られており、このようなセラミックスの場合、生体と一体化するのでルーズニングが起こらない。バイオアクティブセラミックスとしては、アパタイト焼結体や $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系結晶化ガラスが知られている。また、 $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系ガラスを200メッシュよりも細かい粒度に粉碎し、得られたガラス粉末を成形後、ガラス粉末の焼結温度域で熱処理し、次いでアパタイト結晶 [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F})_2$] 及びウォラストナイト結晶 [$\text{Ca}_5\text{Si}_3\text{O}_9$] の生成温度域で熱処理して製造される結晶化ガラスも知られている。この結晶化ガラスでは、アパタイト結晶が生体親和性に寄与し、ウォラストナイト結晶が機械的強度に寄与する。従って、機械的強度を上げるためにウォラストナイト結晶の含有率を高めることが望ましい。そこで、 SiO_2 の含有量を増やし、ウォラストナイト結晶の析出量を増した結晶化ガラスも知られている。さらに、最近では、加熱処理によりアパタイト結晶と、ウォラストナイト、ジオプサイド、フォルステライト、オケルマナイト及びアノルサイトから選ばれるアルカリ土類ケイ酸塩結晶の1種または2種以上とを析出する、200メッシュよりも細かい粒度を有するガラス粉末にジルコニアを5~50体積%均一に混合し、混合物を成形後、この成形体が焼結し、ガラスからアパタイト結晶と前記アルカリ土類ケイ酸塩結晶の1種または

50

2種以上とが析出する温度域で熱処理して得られるジルコニア複合結晶化ガラスも知られている（特開昭62-231668号公報参照）。ところが、これらのセラミックスの曲げ強度は、アパタイト焼結体で、1000~1400kg/cm²、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系結晶化ガラスで1000~1500kg/cm²、 $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスで1200~1400kg/cm²程度である。また、ウォラストナイトを多量に析出させた $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系あるいは $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 、 Y_2O_3 系結晶化ガラスは1700~2300kg/cm²程度である。さらに、ジルコニア複合結晶化ガラスは2300~3300kg/cm²と比較的高い曲げ強度を有しているものの、最も高強度なものでもアルミニナセラミックスの曲げ強度（3000~5000kg/cm²）の下限程度であり、人工骨または人工歯根としては必ずしも充分に満足できるほどのものではなく、その使用用途についてはかなりの制限を受けているのが現状であり、高強度かつ生体活性機能を有する無機生体材料が要望されている。

従って本発明の目的は高強度かつ生体活性機能を有する新規無機生体材料を提供することにある。

【問題点を解決するための手段】

本発明は、高い生体親和性と高強度、高韌性を有するジルコニア系セラミックスに、生体活性機能を有する結晶化ガラスを分散させることによって上記目的を達成したものであり、本発明の無機生体材料は、重量基準で、

CaO	12~56%
P_2O_5	1~27%
SiO_2	22~50%
MgO	0~34%
Al_2O_3	0~25%

の範囲で上記成分を含有し、 CaO 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 MgO 及び Al_2O_3 の含有量合計が90%以上である組成を有する結晶化ガラスを、重量基準で1~100%の部分安定化ジルコニアと99~0%の α -アルミニナとから成るジルコニア系セラミックス中に、結晶化ガラスとジルコニア系セラミックスとの合計体積基準で5~50%分散させた複合セラミックスからなることを特徴とする。

この無機生体材料は、アパタイト結晶と、ウォラストナイト、ジオプサイド、フォルステライト、オケルマナイト及びアノルサイトから選ばれるアルカリ土類ケイ酸塩結晶の1種または2種以上とを含有し、さらに β -リン酸三カルシウム結晶 [$\beta-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] を場合により含有する。

本発明の無機生体材料を構成する複合セラミックスは部分安定化ジルコニアの高強度、高韌性な点を利用したものである。本発明において用いられる部分安定化ジルコニアとは、少量の Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 CeO_2

等の1種又は2種以上とを固溶した正方晶ジルコニア粒子の応力誘起変態(マルテンサイト変態)を利用して高強度、高韌性化を図ったものであり、10000～20000kg/cm²の高強度を示す。ジルコニアを部分安定化させるためには、ZrO₂に対して、モル基準で、Y₂O₃：1.5～5%

MgO：7～10%

CaO：7～10%

CeO₂：4～15%

のうちの1種または2種以上を固溶させれば良い。

さらに、部分安定化ジルコニアにα-アルミナを複合させると、マイクロクラッキングの効果も加わって15000～24000kg/cm²の強度を示す。部分安定化ジルコニア：α-アルミナの比率は重量基準で、部分安定化ジルコニア1～100%、α-アルミナ99～0%である。しかし、部分安定化ジルコニアが10%より少ないと、実施例2に示されているように、ジルコニアの応力誘起変態による強化の効果が薄く強度の向上に効果的でないので、好ましい範囲は部分安定化ジルコニア10～100%、α-アルミナ90～0%である。さらに特に好ましい範囲は部分安定化ジルコニア20～100%、α-アルミナ80～0%である。

本発明の無機生体材料を構成する複合セラミックスにおいては、生体活性機能を有する結晶化ガラスが前記ジルコニア系セラミックスに分散されているが、この結晶化ガラスの組成に関し、その量的限定理由を以下に述べる。

重量基準でCaOが12%未満では、アパタイト結晶の析出量が極端に少なくなる。またCaOが56%を超えるとガラスの失透傾向が著しくなる。従って、CaOの含量は12～56%に限定される。P₂O₅が1%未満では、ガラスの失透傾向が著しく、27%を超えるとウォラストナイト、ジオプサイド、フォルステライト、オケルマナイト、アノルサイト等のアルカリ土類ケイ酸塩結晶の析出量が少なくなるので、P₂O₅の含量は1～27%に限定される。SiO₂が22%未満では、アルカリ土類ケイ酸塩結晶の析出量が少なくなる。またSiO₂が50%を超えるとガラスが失透しやすくなる。従ってSiO₂の含量は22～50%に限定される。MgOは必須成分ではないが、含む場合は34%より多いとアパタイト結晶の生成量が少なくなるので、34%以下に限定される。同様に、Al₂O₃も必須成分ではないが、含む場合は25%より多いとアパタイト結晶の生成量が少なくなるので、25%以下に限定される。

上記した5成分に加えてガラスは、人体に有害ではないK₂O、Li₂O、Na₂O、TiO₂、ZrO₂、SrO、Nb₂O₅、Ta₂O₅、B₂O₃、F₂、Y₂O₃を10%の範囲内で1種または2種以上含有することができる。これらの任意成分の合計が10%より多いときには、アパタイト結晶及びアルカリ土類ケイ酸塩結晶の生成量が低下してしまう場合があるので、好ましくは10%以下とするのがよい。ただし、F₂は5%より多いとガラスが失透しやすくなり、またY₂O₃が5%より多いとアパタイト結晶及びアルカリ土類ケイ酸塩結晶の生成量が低下してしまうので、F₂及びY₂O₃はそれぞれ5%以下に限定される。

上記組成からなる結晶化ガラスがジルコニア系セラミックス中に分散される量は、結晶化ガラスとジルコニア系セラミックスとの合計体積基準で5～50%に限定される。その理由は5%より少ないと複合化によって生体活性機能を付加させた効果がほとんど現れず、また50%より多いと骨格となるジルコニア系セラミックス部分が少なくなるため、機械的強度の向上を期待できないからである。ガラスの配合量は5～30%であるのが特に好ましい。

上記のごとき本発明の無機生体材料は、重量基準で、

CaO 12～56%

P₂O₅ 1～27%

SiO₂ 22～50%

MgO 0～34%

Al₂O₃ 0～25%

の範囲で上記成分を含有し、CaO、P₂O₅、SiO₂、MgO及びAl₂O₃の含有量合計が90%以上である組成を有し、かつ200メッシュよりも細かい粒度を有するガラス粉末を、重量基準で1～100%の部分安定化ジルコニアと99～0%のα-アルミナとから成り、前記ガラス粉末よりも細かい粒度を有するジルコニア系粉末に、ガラス粉末とジルコニア系粉末との合計体積基準で5～50%混合し、この混合物を所定の形に成形した後に、この成形体中のガラスからアパタイト結晶と、ウォラストナイト、ジオプサイド、フォルステライト、オケルマナイト及びアノルサイトから選ばれるアルカリ土類ケイ酸塩結晶とが析出する温度域で熱処理し、次いでジルコニア系粉末の焼結温度域で熱処理することによって製造することができる。

本発明の無機生体材料を製造するにあたっては、上に限定した組成範囲のガラスを先ず200メッシュよりも細かい粒度(74μm以下)に粉碎する。ガラスの粒度は250～625メッシュ(5～20μm)であるのが特に好ましい。次いでこのガラスをジルコニア系粉末と均一に混合し、得られた混合粉末を所望の形状に成形した後、得られた成形体中のガラス部分の結晶化処理を施し、次いでジルコニアの焼結を行なうことが肝要である。複合セラミックス中では、200メッシュよりも粗い粒度を有するガラス部分は欠陥となることが多い、機械的強度の大きな複合セラミックスを得ることができない。つまり、ジルコニア系セラミックス中に結晶化ガラスが均一に分布した複合セラミックスを得るためにには、200メッシュよりも細かい粒度を有する微細なガラス粉末を用いることが重要である。

本発明の無機生体材料は、第1図に示したようにジルコニア系セラミックス1を骨格とし、これに結晶化ガラス2を分散させることにより強度の向上を図っている。ジルコニア系粉末がガラス粉末より大きいと、第2図に示したようにジルコニア系セラミックス1の粒子が結晶化ガラス2で覆われて、結晶化ガラスを骨格とする構造になるため、ジルコニア系セラミックスを骨格とする構造の複合セラミックスを得ることができず、ジルコニア系セラミックスの持つ高強度、高韌性な特徴を活かすことができない。よって、用いられるジルコニア系粉末はガラス粉末より細かい粒度を有することが必須である。共沈法、加水分解法、アルコキシド法等による湿式合成によれば、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細なジルコニア系粉末が得られるが、このような微細なジルコニア系粉末は本発明の複合セラミックスを得るに好適である。

本発明の方法によれば、 200 メッシュ よりも細かい粒度を有するガラス粉末と、このガラス粉末よりもさらに細かい粒度を有するジルコニア系粉末とを任意の公知手段で混合、成形し、しかる後成形体を前記ジルコニアーガラス混合粉末中のガラスからアバタイト結晶及びアルカリ土類ケイ酸塩結晶が析出する温度域で熱処理し、次いで、ジルコニアの焼結温度域（通常 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上）で熱処理する。ただし、焼結温度が $1500\text{ }^\circ\text{C}$ を超えると、結晶化ガラス部分が融解して気孔となったり、ジルコニアと反応して生体活性機能を失ったりすることがあるので、 $1200\sim1500\text{ }^\circ\text{C}$ の焼結温度が好ましい。前者の熱処理はガラスからアバタイト結晶及びアルカリ土類ケイ酸塩結晶を析出させるために重要であり、後者の熱処理は気孔の少ない機械的強度の大きな複合セラミックスを得るために重要である。

アバタイト結晶及びアルカリ土類ケイ酸塩結晶の析出温度域はジルコニアーガラス混合物の示差熱分析により求められる。示差熱分析曲線における発熱ピークの温度で熱処理したジルコニアーガラス混合粉末のX線回析データを解析することにより、それぞれの発熱ピークに対応する析出結晶を同定し、その発熱温度から発熱終了温度までをそれぞれの結晶の析出温度域とする。

また、焼結温度域はジルコニアーガラス混合粉末の成形体を一定速度で加熱し、その間の熱収縮を測定することにより求めることができる。熱収縮の開始温度から終了温度までが焼結温度域である。

熱処理方法としては任意の公知手段を用いて良いが、ホットプレス法やHIP（熱間静水圧プレス）法を用いると焼結がより促進されて気孔が少なくなり、より機械的強度の大きいものが得られる。

[実施例]

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[実施例1]

酸化物、炭酸塩、リン酸塩、水和物、フッ化物などを原

10

20

30

40

料に用いて、重量基準で、 $\text{CaO} 47.8\%$ 、 $\text{SiO}_2 44.0\%$ 、 $\text{MgO} 1.5\%$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5 6.5\%$ 、 $\text{F}_2 0.2\%$ となるようにガラスのバッチを調合し、これを白金ルツボに入れて $1550\text{ }^\circ\text{C}$ で2時間溶融した。次いで融液を水中に投入し、乾燥後、ポールミルに入れて $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下（ 625 メッシュ 以上）の粒度に粉碎してガラス粉末を得た。このガラス粉末を、共沈法により得られた 2.5 モル\% の Y_2O_3 を含む部分安定化ジルコニアからなり、 α -アルミナを含まないジルコニア系微粉末（平均粒径 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ ）に添加し、さらにポールミルを用いて数時間湿式混合し、乾燥した。得られた、ジルコニア系微粉末とガラス粉末との配合比の異なる多数の混合物のそれぞれを黒鉛型に入れ、 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力をかけながら、室温から $1200\text{ }^\circ\text{C}$ まで一定の昇温速度 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱し、 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ で2時間保持して成形体の結晶化及び焼結を行なった。しかし後、炉内で室温まで冷却し、複合セラミックスを得た。こうして製造された各複合セラミックスの相対比重は 9.8% 以上であった。また、これら複合セラミックスを粉碎し、粉末X線回析により析出結晶相を同定したところ、ガラスからはアバタイトとウォラストナイトが析出していた。さらに、複合セラミックスを $3\times4\times36\text{ mm}$ の角柱に加工し、JIS R 1601に従って三点曲げ強度試験を行なった。複合セラミックス中に含まれる結晶化ガラスの含有量（体積百分率）と三点曲げ強度の関係を第3図に示す。図から明らかのように、ジルコニア系セラミックス中に結晶化ガラスを $5\sim50\text{ 体積\%}$ 分散させた複合セラミックスからなる本実施例の無機生体材料は最高で $1400\text{ kg}/\text{cm}^2$ の曲げ強度を有し、これまでの生体活性機能を有する無機生体材料に比べて飛び抜けて高い曲げ強度を有している。

[実施例2]

酸化物、炭酸塩、リン酸塩、水和物、フッ化物などを原料に用いて、重量基準で、 $\text{CaO} 47.8\%$ 、 $\text{SiO}_2 44.0\%$ 、 $\text{MgO} 1.5\%$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5 6.5\%$ 、 $\text{F}_2 0.2\%$ となるようにガラスのバッチを調合し、これを白金ルツボに入れて $1550\text{ }^\circ\text{C}$ で2時間溶融した。次いで融液を水中に投入し、乾燥後、ポールミルに入れて $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下（ 625 メッシュ 以上）の粒度に粉碎してガラス粉末を得た。このガラス粉末を、共沈法により得られた 3 モル\% の Y_2O_3 を含む部分安定化ジルコニアと α -アルミナとからなるジルコニア系微粉末（平均粒径 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ ）に添加し（体積比で、ジルコニア系微粉末：ガラス粉末=80:20）、さらにポールミルを用いて数時間湿式混合し、乾燥した。得られた、部分安定化ジルコニアと α -アルミナとの配合比が異なる多数の混合物のそれぞれを黒鉛型に入れ、 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力をかけながら、室温から $1200\text{ }^\circ\text{C}$ まで一定の昇温速度 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱し、 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ で2時間保持して成形体の結晶化及び焼結を行った。しかし後、

炉内で室温まで冷却し、複合セラミックスを得た。

こうして製造された各複合セラミックスの相対比重は9.6~9.9%であった。また、これら複合セラミックスを粉碎し、粉末X線回折により析出結晶相を同定したところ、ガラスからはアバタイトとウォラストナイトが析出していた。さらに、複合セラミックスを $3 \times 4 \times 3.6\text{mm}$ の角柱に加工し、JIS R 1601に従って三点曲げ強度試験を行なった。ジルコニア系セラミックス中に含まれる α -アルミナ含有量(重量百分率)と三点曲げ強度の関係を第4図に示す。図から明らかのように、ジルコニア系セラミックス中の α -アルミナ含有量を0~9.9重量%に亘って変動させた本実施例の無機生体材料は最高で 1500.0kg/cm^2 という曲げ強度を有し、これまでの生体活性機能を有する無機生体材料に比べて飛び抜けて高い曲げ強度を有している。

[実施例3]

酸化粉、炭酸塩、リン酸塩、水和物、フッ化物などを原料に用いて、表-1に示す組成に相当するガラスのバッチを調合し、これは白金ルツボに入れて $1450\sim1550^\circ\text{C}$ で2時間溶融した。次いで融液を水中に投入し、乾燥後、ポールミルに入れて $20\mu\text{m}$ 以下(62.5メッシュ以上)の粒度に粉碎してガラス粉末を得た。このガ

10

20

表 一

1

ラス粉末を、共沈法により得られた2.5モル%の Y_2O_3 を含む部分安定化ジルコニアからなり、 α -アルミナを含まないジルコニア系微粉末(平均粒径 $0.3\mu\text{m}$)に添加し(体積比で、ジルコニア系微粉末:ガラス粉末=80.20)、さらにポールミルを用いて数時間湿式混合し、乾燥した。得られたガラス組成の異なる多数の混合物のそれぞれを黒鉛型に入れ、 300kg/cm^2 の圧力をかけながら、室温から 1200°C まで一定の昇温速度 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱し、 1200°C で2時間保持して成形体の結晶化及び焼結を行なった。しかし後、炉内で室温まで冷却し、複合セラミックスを得た。

こうして製造された各複合セラミックスの相対比重は9.8~9.9.5%であった。また、これら複合セラミックスを粉碎し、粉末X線回折により析出結晶を同定した。さらに、複合セラミックスを $3 \times 4 \times 3.6\text{mm}$ の角柱に加工し、JIS R 1601に従って、三点曲げ強度試験を行なった。ガラス組成、ガラスからの析出結晶相及び三点曲げ強度を表-1に示す。同表から明らかのように、本実施例の無機生体材料もこれまでの生体活性機能を有する無機生体材料に比べて飛び抜けて高い曲げ強度を有している。

No	1	2	3	4	5	6	7	8
ガラス組成(wt%)								
CaO	47.5	49.2	23.2	55.6	44.7	36.3	26.8	24.6
P ₂ O ₅	14.0	1.0	27.0	22.0	16.3	16.3	14.1	16.0
SiO ₂	38.5	49.8	49.8	22.4	34.2	35.4	34.1	28.7
その他					MgO 4.6	MgO 11.5	MgO 11.5	MgO 30.7
					F ₂ 0.2	F ₂ 0.5	Al ₂ O ₃ 12.7	
							F ₂ 0.8	
析出結晶相	アバタイト ウォラストナイト	アバタイト ウォラストナイト	アバタイト ウォラストナイト リン酸三カルシウム	アバタイト ウォラストナイト	アバタイト ウォラストナイト ジオブサイド	アバタイト ジオブサイド	アバタイト アノルサイト ジオブサイド フォルステライト β -リン酸三カルシウム	アバタイト フォルステライト ジオブサイド フォルステライト β -リン酸三カルシウム
曲げ強度(kg/cm ²)	8000	9000	8000	8500	8500	9500	10000	9500

No.	9	10	11	12	13	14	15	16
ガラス組成(wt%)								
CaO	26.1	16.6	47.4	47.4	48.3	47.9	48.3	48.3
P ₂ O ₅	23.0	16.2	6.2	6.2	6.3	6.3	6.3	6.3
SiO ₂	29.8	37.2	42.2	42.2	43.2	42.6	43.2	43.2
その他	MgO 18.6	MgO 29.5	Y ₂ O ₃ 2.0	MgO 2.0	F ₂ 0.2	F ₂ 0.2	F ₂ 0.2	F ₂ 0.2
			ZrO ₂ 2.0	Ta ₂ O ₅ 2.0	TiO ₂ 2.0	K ₂ O 3.0	SrO 2.0	Nb ₂ O ₅ 2.0
	Li ₂ O 2.0			F ₂ 0.2				
析出結晶相	アバタイト オケルマナイト ジオブサイド β-リン酸三カルシウム	アバタイト ジオブサイド ウォラストナイト	アバタイト ウォラストナイト	アバタイト ウォラストナイト	アバタイト ウォラストナイト	アバタイト ウォラストナイト	アバタイト ウォラストナイト	アバタイト ウォラストナイト
曲げ強度(kg/cm ²)	9500	10000	11000	10000	9500	8500	9500	10000

No.	17	18	19	20	21	22	23	24
ガラス組成(wt%)								
CaO	48.3	48.3	49.3	47.8	12.0	45.0	45.0	45.0
P ₂ O ₅	6.3	6.3	6.5	6.5	15.5	6.0	6.0	6.0
SiO ₂	43.2	43.2	44.0	44.0	47.7	39.0	39.0	39.0
その他	F ₂ 0.2	F ₂ 0.2	F ₂ 0.2	MgO 1.5	Al ₂ O ₃ 24.8	K ₂ O 9.5	Li ₂ O 9.5	Na ₂ O 9.5
	Na ₂ O 2.0	B ₂ O ₃ 2.0		F ₂ 0.2		F ₂ 0.5	F ₂ 0.5	F ₂ 0.5
析出結晶相	アバタイト ウォラストナイト	アバタイト ウォラストナイト	アバタイト ウォラストナイト	アバタイト ウォラストナイト	アバタイト アノルサイト リン酸三カルシウム	アバタイト ウォラストナイト リン酸三カルシウム	アバタイト ウォラストナイト リン酸三カルシウム	アバタイト ウォラストナイト リン酸三カルシウム
曲げ強度(kg/cm ²)	8500	8000	11500	14000	13500	9500	9500	9500

No	25	26	27	28	29	30	31	32
ガラス組成(wt%)								
CaO	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
P ₂ O ₅	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
SiO ₂	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	44.5	44.0
その他	TiO ₂ 9.5	ZrO ₂ 9.5	SrO 9.5	Nb ₂ O ₅ 9.5	Ta ₂ O ₅ 9.5	B ₂ O ₃ 9.5	F ₂ 4.5	Y ₂ O ₃ 5.0
	F ₂ 0.5	F ₂ 0.5	F ₂ 0.5	F ₂ 0.5	F ₂ 0.5	F ₂ 0.5		
析出結晶相	アバタイト ウォラスト ナイト リン酸三カルシウム	アバタイト ウォラスト ナイト リン酸三カルシウム	アバタイト ウォラスト ナイト リン酸三カルシウム	アバタイト ウォラスト ナイト リン酸三カルシウム	アバタイト ウォラスト ナイト リン酸三カルシウム	アバタイト ウォラスト ナイト リン酸三カルシウム	アバタイト ウォラスト ナイト リン酸三カルシウム	アバタイト ウォラスト ナイト リン酸三カルシウム
曲げ強度 (kg/cm ²)	9500	10000	12000	12000	11000	10000	13000	13000

【発明の効果】

本発明の無機生体材料は骨と化学的に結合するのに必要なCaOとP₂O₅を含有し、しかも生体活性機能を有する従来の材料と比較して飛び抜けて高い曲げ強度を有しているので、人工骨用及び人工歯根用生体材料として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

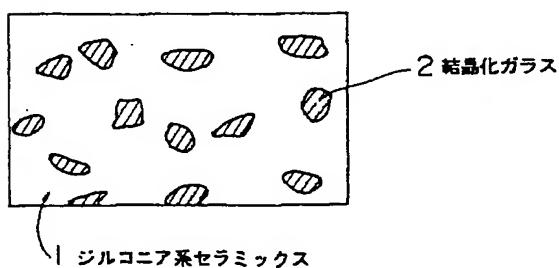
第1図は、出発原料として、ガラス粉末より細かい粒度を有するジルコニア系粉末を用いて得られた複合セラミックスからなる比較の無機生体材料の内部の模式図、第3図は、複合セラミックス中に含まれる結晶化ガラス含有量(体積百分率)と曲げ強度の関係図、第4図は、ジルコニア系セラミックス中に含まれるα-アルミナ含有量(重量百分率)と曲げ強度の関係図である。

30

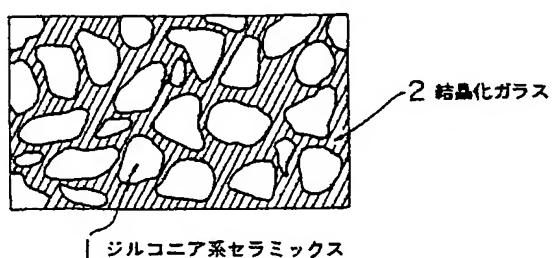
1……ジルコニア系セラミックス

2……結晶化ガラス

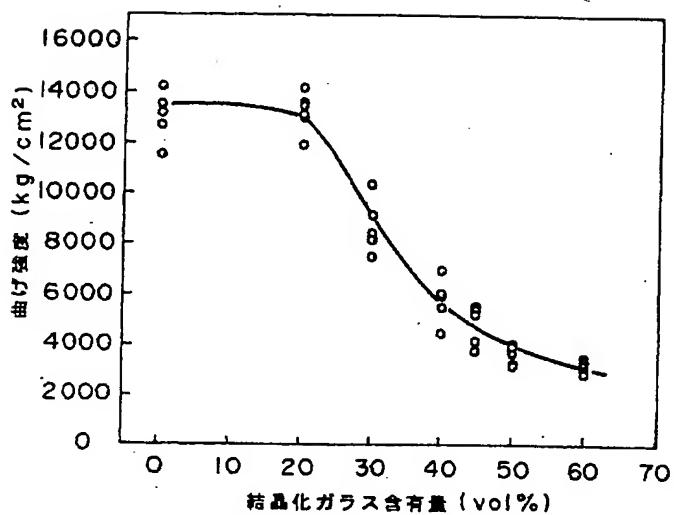
【第1図】



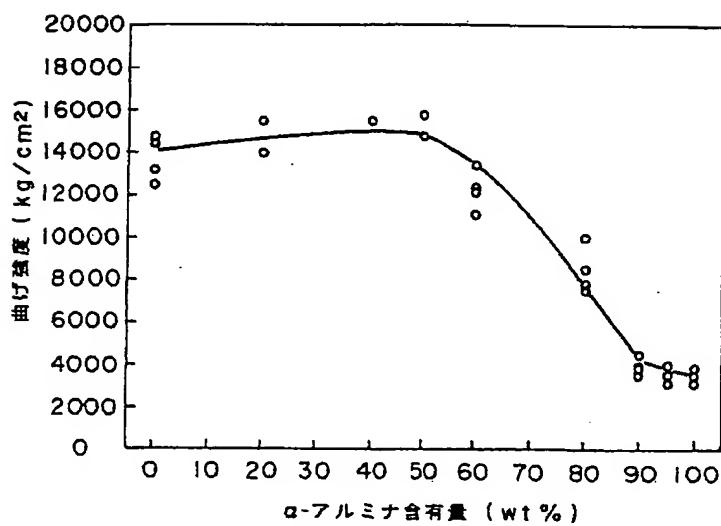
【第2図】



【第3図】



【第4図】



Date: October 25, 2004

Declaration

*I, Mariko Uchida, a translator of Fukuyama Sangyo Honyaku Center, Ltd., of 16-3,
2-chome, Nogami-cho, Fukuyama, Japan, do solemnly and sincerely declare that I
understand well both the Japanese and English languages and that the attached
document in English is a full and faithful translation, of the copy of Japanese
Patent Publication No. Hei-6-22574 published on March 30, 1994.*



Mariko Uchida

Fukuyama Sangyo Honyaku Center, Ltd.

INORGANIC BIOMATERIAL AND PRODUCTION METHOD THEREOF

Japanese Patent Publication No. Hei-6-22574

Published on: March 30, 1994

Application No. Sho-62-271677

Filed on: October 29, 1987

Inventor: Toshihiro KASUGA and Norikazu NAKAJIMA

Applicant: HOYA Corporation

SPECIFICATION

TITLE OF THE INVENTION

INORGANIC BIOMATERIAL AND PRODUCTION METHOD THEREOF

WHAT IS CLAIMED IS;

[Claim 1] An inorganic biomaterial comprising a composite ceramic wherein a crystallized glass containing the following compositions in the range of;

CaO 12 - 56%

P₂O₅ 1 - 27%

SiO₂ 22 - 50%

MgO 0 - 34%

Al₂O₃ 0 - 25%

at weight percentage and having a total content of CaO, P₂O₅, SiO₂, MgO and Al₂O₃ in excess of 90% is allowed to disperse in

a zirconia ceramic consisting of 1 - 100% partially-stabilized zirconia and 99 - 0% α -alumina on a combined volume percentage basis 5 to 50% of the crystallized glass and the zirconia ceramic.

[Claim 2] A method for producing an inorganic biomaterial wherein glass powder with a particle size of 200 mesh or finer containing the following compositions in the range of;

CaO 12 - 56%

P₂O₅ 1 - 27%

SiO₂ 22 - 50%

MgO 0 - 34%

Al₂O₃ 0 - 25%

at weight percentage and having a total content of CaO, P₂O₅, SiO₂, MgO and Al₂O₃ in excess of 90% is mixed with zirconia powder with a particle size finer than that of the above-mentioned glass powder consisting of 1 - 100% partially-stabilized zirconia and 99 - 0% α -alumina at weight percentage on a combined volume percentage basis of the glass powder and the zirconia powder 5 to 50%, and the thus prepared mixture is molded into a desired shape, and the resulting molded article is then subjected to heat treatment at a temperature range that precipitates from glass in this molded article apatite crystal and one or two or more types of alkaline-earth silicates

selected from any of wollastonite, diopside, forsterite, akermanite and anorthite, and further subjected to heat treatment at a sintering temperature range of zirconia powder.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[Industrial Field of the Invention]

The present invention relates to an inorganic biomaterial useful as implant materials such as artificial bones and artificial dental roots and the production method thereof.

[Prior Arts and Problems thereof]

Ceramics are high-molecular materials, which have made great advancement in recent years and have captured attention as biomaterials free from harm to the body, compared with metal materials. Alumina ceramics have been actually used as artificial bones and artificial dental roots and highly evaluated due to a greater strength, medical safety and reliability. In addition, it has been reported that zirconia ceramics are higher in strength and toughness than alumina ceramics and similarly favorable in biocompatibility with the body as alumina ceramics and have been actively studied for practical application. However, alumina ceramics and zirconia ceramics will not have a direct chemical bonding with bones and may cause loosening after a prolonged use. In reality, a few clinical cases of such loosening have been reported.

There are some ceramics that chemically bond with bones, which are so-called bioactive ceramics. These ceramics are able to integrally bond with the body and therefore will not cause loosening. As bioactive ceramics, an apatite sinter and a $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ crystallized glass are known. In addition, a crystallized glass for which a $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ glass is ground into powder with a particle size finer than 200 mesh, and the thus obtained glass powder is molded, and the thus molded article is then subjected to heat treatment at a sintering temperature range of the glass powder, and further subjected to heat treatment at a temperature range of forming apatite crystal $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}_{0.5}, \text{F})_2]$ and wollastonite crystal $[\text{CaSiO}_3]$ is also known. In this crystallized glass, apatite crystal contributes to biocompatibility with the body while wollastonite crystal contributes to mechanical strength. Therefore, it is desirable to increase the content of wollastonite crystal in elevating the mechanical strength. Consequently, such crystallized glass is available in which more SiO_2 is contained to elevate a precipitated quantity of wollastonite crystal. Further, a zirconia composite crystallized glass for which glass powder with a particle size finer than 200 mesh which precipitates by heat treatment apatite crystal and one or two or more types of alkaline-earth

silicate crystals selected from any of wollastonite, diopside, forsterite, akermanite and anorthite is uniformly mixed with zirconia ranging from 5 to 50 volume %, the thus prepared mixture is molded, the thus prepared molded article is sintered and subjected to heat treatment at a temperature range which precipitates from the glass apatite crystal and one or two or more types of the above-mentioned alkaline-earth silicate crystals is also known. (Refer to Japanese Published Unexamined Patent Application No. Sho-62-231668) However, these ceramics, for example, the apatite sinter is 1000 to 1400kg/cm² in bending strength, the Na₂O - K₂O - MgO - CaO - SiO₂ - P₂O₅ crystallized glass is 1000 to 1500kg/cm² and the MgO - CaO - P₂O₅ - SiO₂ crystallized glass is 1200 to 1400kg/cm². Further, CaO - P₂O₅ - SiO₂ or CaO - P₂O₅ - SiO₂ - MgO, Y₂O₃ crystallized glasses which precipitate wollastonite copiously are 1700 to 2300kg/cm². In addition, although the zirconia composite crystallized glass is relatively high in bending strength as 2300 to 3300kg/cm², that with the greatest strength is 3000 to 5000kg/cm², which corresponds to the lower limit of the bending strength of alumina ceramics. Thus, the zirconia composite crystallized glass is not necessarily satisfactory in preparing artificial bones or artificial dental roots and reality is substantially restricted in uses. Under these

circumstances, such inorganic biomaterials are demanded that have a greater strength and bioactive functions.

Thus, an object of the invention is to provide a new inorganic biomaterial which has a greater strength and bioactive functions.

[Means for Solving the Problems]

The invention is to attain the above object by allowing a bioactive crystallized glass to disperse in a zirconia ceramic high in biocompatibility with the body, strength and toughness, and the inorganic biomaterial of the invention comprises a composite ceramic at which a crystallized glass containing the following compositions in the range of

CaO 12 - 56%

P₂O₅ 1 - 27%

SiO₂ 22 - 50%

MgO 0 - 34%

Al₂O₃ 0 - 25%

at weight percentage and having a total content of CaO, P₂O₅, SiO₂, MgO and Al₂O₃ in excess of 90% is allowed to disperse in a zirconia ceramic consisting of 1 - 100% partially-stabilized zirconia and 99 - 0% α -alumina on a combined volume percentage basis 5 to 50% of the crystallized glass and the zirconia ceramic.

The said inorganic biomaterial contains apatite crystal and one or two or more types of alkaline-earth silicate crystals selected from any of wollastonite, diopside, forsterite, akermanite and anorthite, and may additionally contain β -tricalcium phosphate crystal [$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] depending on the case.

Composite ceramics constituting the inorganic biomaterial of this invention utilize the high strength and toughness of a partially-stabilized zirconia. The partially-stabilized zirconia of the invention is that whose strength and toughness are increased by utilizing stress-induced transformation (Martensite transformation) of tetragonal zirconia particles melted and solidified with a small quantity of one or two or more types of Y_2O_3 , MgO , CaO , CeO_2 and others, showing a great strength of as high as 10000 to 20000kg/cm². Zirconia may be partially stabilized by allowing one or two or more types of

Y_2O_3 1.5 - 5%

MgO 7 - 10%

CaO 7 - 10%

CeO_2 4 - 15%

to melt and solidify on a mol basis in relation to ZrO_2 .

In addition, a composite prepared with partially-stabilized zirconia and α -alumina will yield strength of as high as 15000

to 24000kg/cm² partially due to the effect of micro-cracking. The ratio between the partially-stabilized zirconia and the α -alumina is 1 to 100% partially-stabilized zirconia and from 99 to 0% α -alumina at weight percentage. However, where the partially-stabilized zirconia is below 10%, stress-induced transformation of zirconia is weak or not very effective in providing strength, as shown in Example 2. Thus, a preferable range is 10 to 100% for the partially-stabilized zirconia and 90 to 0% for the α -alumina, and a particularly preferable range is 20 to 100% for the partially-stabilized zirconia and 80 to 0% for the α -alumina.

Regarding the composite ceramics constituting the inorganic biomaterial of the invention, a crystallized glass having bioactive functions is dispersed in the above-mentioned zirconia ceramic. An explanation will be made about reasons for quantitatively restricting compositions of the crystallized glass.

Where CaO is less than 12% at weight percentage, apatite crystal will precipitate in an extremely small quantity. Further, where CaO exceeds 56%, glass tends to markedly devitrify. Thus, the content of CaO is restricted to a range of 12 to 56%. Where P₂O₅ is less than 1%, glass tends to markedly devitrify and where it exceeds 27%, alkaline-earth silicate crystals such as

wollastonite, diopside, forsterite, akermanite and anorthite will precipitate in a smaller quantity. Therefore, the content of P_2O_5 is restricted to a range of 1 to 27%. Where SiO_2 is less than 22%, alkaline-earth silicate crystals will precipitate in a smaller quantity. Further, where SiO_2 exceeds 50%, glass will tend to devitrify. Therefore, the content of SiO_2 is restricted to a range of 22 to 50%. MgO is not an essential composition, but when it is contained at 34% or greater, apatite crystal will form less. Thus, the content of MgO is restricted to 34% or lower. Similarly, Al_2O_3 is not an essential composition, but when it is contained at 25% or greater, apatite crystal will form in a smaller quantity. Thus, the content of Al_2O_3 is restricted to 25% or lower.

In addition to the above 5 compositions, glass is able to contain within 10% one or two or more of the substances selected from any of K_2O , Li_2O , Na_2O , TiO_2 , ZrO_2 , SrO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , B_2O_3 , F_2 and Y_2O_3 which are not harmful to the body. Where these given compositions exceed 10% in total quantity, apatite crystal and alkaline-earth silicate crystals could be produced in a smaller quantity. It is, thus, preferable to have these compositions at 10% or lower. However, where F_2 exceeds 5%, glass will tend to devitrify, and where Y_2O_3 exceeds 5%, apatite crystal and alkaline-earth silicate crystal will be produced in a smaller

quantity. Therefore, F₂ and Y₂O₃ are restricted to 5% or lower.

A crystallized glass constituted of the above compositions is restricted for a quantity dispersed in zirconia ceramic to a range of 5 to 50% on a combined volume basis of crystallized glass and zirconia ceramic. This is because 5% or lower will hardly provide the effect that a bioactive-function is added by conjugation, or 50% or greater will not realize the expected improvement in mechanical strength due to a reduction in skeletal zirconia ceramic portion. Thus, it is particularly preferable to contain glass at a range of 5 to 30%.

The above inorganic biomaterial of the invention can be produced by the method in which glass powder with particle size of 200 mesh or finer containing the compositions of

CaO 12 - 56%

P₂O₅ 1 - 27%

SiO₂ 22 - 50%

MgO 0 - 34%

Al₂O₃ 0 - 25%

at weight percentage and having a total content of CaO, P₂O₅, SiO₂, MgO and Al₂O₃ in excess of 90% is mixed with zirconia powder with a particle size finer than that of the above-mentioned glass powder consisting of 1 - 100% partially-stabilized

zirconia and 99 - 0% α -alumina at weight percentage on a total volume percentage basis of the glass powder and the zirconia powder from 5 to 50%, the thus prepared mixture is molded into a desired shape, and the resulting molded article is subjected to heat treatment at a temperature range that precipitates from glass in this molded article apatite crystal and alkaline-earth silicate crystals selected from any of wollastonite, diopside, forsterite, akermanite and anorthite, and further subjected to heat treatment at a sintering temperature range of zirconia powder.

In producing the inorganic biomaterial of this invention, glass having the above-ranged compositions is at first ground into powder with a particle size finer than 200 mesh ($74\mu\text{m}$ or less). It is particularly preferable that glass has a particle size of 250 to 625 mesh (5 to $20\mu\text{m}$). Then, it is critically important that the glass is uniformly mixed with zirconia powder, the thus obtained mixture is molded into a desired shape, glass portion of the molded article is subjected to crystallization treatment, and then zirconia is sintered. In composite ceramics, a glass portion having a particle size coarser than 200 mesh is often defective, thus, rendering it impossible to provide a composite ceramic greater in mechanical strength. More particularly, in order to obtain a composite ceramic in

which a crystallized glass is uniformly dispersed in a zirconia ceramic, it is important to use glass powder having a particle size finer than 200 mesh.

The inorganic biomaterial of the invention is structured with the zirconia ceramic 1 to which the crystallized glass 2 is dispersed to increase strength, as shown in Fig. 1. Where zirconia powder is coarser than glass powder, powder of the zirconia ceramic 1 is covered with the crystallized glass 2, as shown in Fig. 2, to give a structure of crystallized glass, thereby making it impossible to obtain a composite ceramic structured with a zirconia ceramic and to utilize the characteristics of greater strength and toughness of a zirconia ceramic. Therefore, it is critically important to use zirconia powder the particle size of which is finer than that of glass powder. Wet synthesis such as coprecipitation, hydrolysis and alcooxide method is able to provide finer zirconia powder with particle size of 1 μ m or lower, and such finer zirconia powder is favorable in providing the composite ceramic of this invention.

According to the method of the invention, glass powder with a particle size finer than 200 mesh is mixed with zirconia powder having a particle size finer than that of the glass powder and molded by any known method, the thus prepared molded

article is then subjected to heat treatment at a temperature range that apatite crystal and alkaline-earth silicate crystals precipitate from the above-mentioned zirconia/glass mixed powder and further subjected to heat treatment at a sintering temperature range of zirconia (1200°C or higher in most cases). However, at a sintering temperature exceeding 1500°C, the crystallized glass portion can melt to give air holes or may react with zirconia to lose bioactive functions. It is, thus, preferable to have a sintering temperature of 1200 to 1500°C. The former heat treatment is important in allowing apatite crystal and alkaline-earth silicate crystals to precipitate from glass, and the latter heat treatment is also important in obtaining a composite ceramic with fewer air holes and greater mechanical strength.

The precipitation temperature range of apatite crystal and alkaline-earth silicate crystals is obtainable by differential thermal analysis of zirconia/glass mixture. By analyzing X-ray diffraction data of zirconia/glass mixed powder heat-treated at the exothermic peak temperature on the differential thermal analysis curve, thereby identifying the precipitated crystals corresponding to the respective exothermic peaks to regard the range from initial exothermic temperature to exothermic completed temperature as the

precipitation temperature range of the respective crystals. In addition, sintering temperature range is obtainable by heating a molded article of zirconia/glass mixed powder at a constant rate, during which the thermal contraction is measured. The sintering temperature range is a range from initial temperature to completed temperature of the thermal contraction.

Any known means may be employed as a heat treatment method. However, hot press method or HIP (heat isostatic pressing) is effective in promoting sinter to provide a composite ceramic with fewer air holes and greater mechanical strength.

[Examples]

The invention will be further explained by referring to the following examples but shall not be construed to be restricted by these examples.

[Example 1]

Oxide, carbonate, phosphate, hydrate, fluoride and others were used as raw materials to prepare a batch of glass so as to attain CaO, 47.8%; SiO₂, 44.0%; MgO, 1.5%; P₂O₅, 6.5% and F₂, 0.2% at weight percentage, and the resultant was put into a platinum crucible and melted at 1550°C for 2 hours. Then, melted liquid was soaked into water. After being dried, the resultant was placed into a ball mill and ground to powder with a particle

size of 20 μm or finer (625 mesh or more) to obtain glass powder. The thus obtained glass powder was added to zirconia fine powder (mean particle diameter of 0.3 μm) free from α -alumina and constituted of 2.5 mole% Y_2O_3 -containing partially-stabilized zirconia obtained through coprecipitation, and the resultant was also subjected to several-hours of wet mixing in a ball mill and dried. The thus obtained mixtures of zirconia fine powder and glass powder at different composition ratios were individually placed into graphite molds, which were heated at a constant temperature-rising velocity of 3°C /min from room temperature to 1200°C, with pressure of 300kg/cm² applied, and kept for 2 hours at 1200°C to crystallize and sinter molded articles. Thereafter, the molded articles were cooled down to room temperature in an oven to obtain composite ceramics. The thus obtained composite ceramics were 98% or greater in relative gravity, respectively. These composite ceramics were ground and subjected to powder X-ray diffractometry to identify the precipitated crystal phase, by which apatite and wollastonite were found to be precipitated from the glass. In addition, composite ceramics were processed into 3×4×36mm rectangular columns and subjected to a 3-point bending strength test according to JIS R1601. Fig. 3 shows the relationship between the content (volume percentage) of crystallized glass

in the composite ceramics and the 3-point bending strength. As apparent from this graph, the inorganic biomaterial of this Example constituted of composite ceramics wherein crystallized glass was dispersed in zirconia ceramic at a range of 5 to 50 volume % has a bending strength up to 14000kg/cm², which was much higher than the bending strength of conventional inorganic biomaterials having bioactive functions.

[Example 2]

Oxide, carbonate, phosphate, hydrate, fluoride and others were used as raw materials to prepare a batch of glass so as to attain CaO, 47.8%; SiO₂, 44.0%; MgO, 1.5%; P₂O₅, 6.5% and F₂, 0.2% at weight percentage, and the resultant was put into a platinum crucible and melted at 1550°C for 2 hours. Then, melted liquid was soaked into water. After being dried, the resultant was placed into a ball mill and ground to powder with a particle size of 20µm or finer (625 mesh or higher) to give glass powder. The thus obtained glass powder was added to zirconia fine powder (mean particle diameter of 0.3µm) constituted of α-alumina and 3 mole % Y₂O₃-containing partially-stabilized zirconia obtained through coprecipitation (volume ratio of zirconia fine powder to glass powder = 80:20), and the resultant was additionally subjected to several-hours of wet mixing in a ball mill and dried. The thus prepared mixtures of partially-

stabilized zirconia and α -alumina at different composition ratios were individually placed into graphite molds, which were heated at a constant temperature-rising velocity of 3°C/min from room temperature to 1200°C, with pressure of 300kg/cm² applied, and kept for 2 hours at 1200°C to crystallize and sinter molded articles. Thereafter, the molded articles were cooled down to room temperature in an oven to obtain composite ceramics.

The thus obtained composite ceramics were 96 to 99% in relative gravity, respectively. These composite ceramics were ground and subjected to powder X-ray diffractometry to identify the precipitated crystal phase, by which apatite and wollastonite were found to be precipitated from glass. In addition, composite ceramics were processed into 3×4×36mm rectangular columns and subjected to a 3-point bending strength test according to JIS R1601. Fig. 4 shows the relationship between the content (weight percentage) of α -alumina in the zirconia ceramic and the 3-point bending strength. As apparent from this graph, the inorganic biomaterial of this Example wherein α -alumina contained in the zirconia ceramic was allowed to change from 0 to 99 weight % has a bending strength up to 15000kg/cm², which was much higher than the bending strength of conventional inorganic biomaterials having bioactive

functions.

[Example 3]

Oxide, carbonate, phosphate, hydrate, fluoride and others were used as raw materials to prepare a batch of glass so as to attain the compositions shown in Table 1, and the resultant was put into a platinum crucible and melted at temperatures of 1450°C to 1550°C for 2 hours. Then, melted liquid was soaked into water. After being dried, the resultant was placed into a ball mill and ground to powder with the particle size of 20 μm or finer (625 mesh or more) to give glass powder. The thus obtained glass powder was added to zirconia fine powder (mean particle diameter of 0.3 μm) free of α -alumina and constituted of 2.5 mole % Y_2O_3 -containing partially-stabilized zirconia obtained through coprecipitation (volume ratio of zirconia fine powder to glass powder = 80:20), and the resultant was additionally subjected to several-hours of wet mixing in a ball mill and dried. The thus prepared mixtures at different glass compositions were individually placed into graphite molds, which were heated at a constant temperature-rising velocity of 3°C/min from room temperature to 1200°C, with pressure of 300kg/cm² applied, and kept for 2 hours at 1200°C to crystallize and sinter molded articles. Thereafter, the molded articles were cooled down to room temperature in an oven to obtain

composite ceramics.

The thus obtained composite ceramics were 98 to 99.5% in the relative gravity, respectively. These composite ceramics were ground and subjected to powder X-ray diffractometry to identify the precipitated crystal phase, by which apatite and wollastonite were found to be precipitated from the glass. In addition, composite ceramics were processed into 3×4×36mm rectangular columns and subjected to a 3-point bending strength test according to JIS R1601. Table 1 shows the glass compositions, precipitated crystal phase and 3-point bending strength. As apparent from this table, the inorganic biomaterial of this Example has a bending strength, which was much higher than that of conventional inorganic biomaterials having bioactive functions.

Table 1

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Glass compositions (wt%)								
CaO	47.5	49.2	23.2	55.6	44.7	36.3	26.8	24.6
P ₂ O ₅	14.0	1.0	27.0	22.0	16.3	16.3	14.1	16.0
SiO ₂	38.5	49.8	49.8	22.4	34.2	35.4	34.1	28.7
Others					MgO 4.6 F ₂ 0.2	MgO 11.5 F ₂ 0.5	MgO 11.5 Al ₂ O ₃ 12.7 F ₂ 0.8	MgO 30.7
Precipitated crystal phase	apatate wollastonite	apatate wollastonite	apatate wollastonite	apatate wollastonite	apatate wollastonite	apatate diopside	apatate anorthite	apatate forsterite

			tricalcium phosphate		diopside		diopside forsterite	diopside β -tricalcium phosphate
Bending strength (kg/cm ²)	8000	9000	8000	8500	8500	9500	10000	9500

No.	9	10	11	12	13	14	15	16
Glass compositions (wt%)								
CaO	26.1	16.6	47.2	47.4	48.3	47.9	48.3	48.3
P ₂ O ₅	23.0	16.2	6.2	6.2	6.3	6.3	6.3	6.3
SiO ₂	29.8	37.2	42.2	42.2	43.2	42.6	43.2	43.2
Others	MgO 18.6	MgO 29.5	Y ₂ O ₃ 2.0	MgO 2.0	F ₂ 0.2	F ₂ 0.2	F ₂ 0.2	F ₂ 0.2
	F ₂ 0.5	F ₂ 0.5	ZrO ₂ 2.0	Ta ₂ O ₅ 2.0	TiO ₂ 2.0	K ₂ O 3.0	SrO 2.0	Nb ₂ O ₅ 2.0
	Li ₂ O 2.0		F ₂ 0.2	F ₂ 0.2				
Precipitated crystal phase	apatate akermanite diopside β -tricalcium phosphate	apatate diopside forsterite	apatate wollastonite	apatate wollastonite	apatate wollastonite	apatate wollastonite	apatate wollastonite	apatate wollastonite
Bending strength (kg/cm ²)	9500	10000	11000	10000	9500	8500	9500	10000

No.	17	18	19	20	21	22	23	24
Glass compositions (wt%)								
CaO	48.3	48.3	49.3	47.8	12.0	45.0	45.0	45.0
P ₂ O ₅	6.3	6.3	6.5	6.5	15.5	6.0	6.0	6.0
SiO ₂	43.2	43.2	44.0	44.0	47.7	39.0	39.0	39.0
Others	F ₂ 0.2	F ₂ 0.2	F ₂ 0.2	MgO 1.5	Al ₂ O ₃ 24.8	K ₂ O 9.5	Li ₂ O 9.5	Na ₂ O 9.5
	Na ₂ O	B ₂ O ₃		F ₂		F ₂	F ₂	F ₂

	2.0	2.0		0.2		0.5	0.5	0.5
Precipitated crystal phase	apatate wollastonite	apatate wollastonite	apatate wollastonite	apatate wollastonite	apatate anorthite tricalcium phosphate	apatate wollastonite tricalcium phosphate	apatate wollastonite tricalcium phosphate	apatate wollastonite tricalcium phosphate
Bending strength (kg/cm ²)	8500	8000	11500	14000	13500	9500	9500	9500

No.	25	26	27	28	29	30	31	32
Glass compositions (wt%)								
CaO	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
P ₂ O ₅	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
SiO ₂	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	44.5	44.0
Others	TiO ₂ 9.5 F ₂ 0.5	ZrO ₂ 9.5 F ₂ 0.5	SrO 9.5 F ₂ 0.5	Nb ₂ O ₅ 1.5 F ₂ 0.5	Ta ₂ O ₅ 9.5 F ₂ 0.5	B ₂ O ₃ 9.5 F ₂ 0.5	F ₂ 4.5	Y ₂ O ₃ 5.0
Precipitated crystal phase	apatate wollastonite tricalcium phosphate	apatate wollastonite tricalcium phosphate	apatate wollastonite tricalcium phosphate	apatate wollastonite tricalcium phosphate	apatate wollastonite tricalcium phosphate	apatate wollastonite tricalcium phosphate	apatate wollastonite	apatate wollastonite
Bending strength (kg/cm ²)	9500	10000	12000	12000	11000	10000	13000	13000

[Effects of the Invention]

The inorganic biomaterial of the present invention contains CaO and P₂O₅ necessary for effecting a chemical bonding with bones and has a bending strength much higher than that of

conventional materials with bioactive functions, thus making the inorganic biomaterial extremely useful as materials for artificial bones and artificial dental roots.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a pattern diagram of the interior of the inorganic biomaterial made with the composite ceramic of this invention which is obtained by using zirconia powder with the particle size finer than that of glass powder (starting material).

Fig. 2 is a pattern diagram of the interior of the inorganic biomaterial for comparison made with the composite ceramic which is obtained by using zirconia powder with the particle size coarser than that of glass powder (starting material).

Fig. 3 is a graph showing the relationship between the content of crystallized glass (volume percentage) in a composite ceramic and the bending strength. Fig. 4 is a graph showing the relationship between the content of α -alumina (weight percentage) in a zirconia ceramic and the bending strength.

1. Zirconia ceramic
2. Crystallized glass

[Fig. 1]

- 1. Zirconia ceramic**
- 2. Crystallized glass**

[Fig. 2]

- 1. Zirconia ceramic**
- 2. Crystallized glass**

[Fig. 3]

Bending strength

Content of crystallized glass (vol %)

[Fig. 4]

Bending strength

Content of α -alumina (wt %)

FIG.1

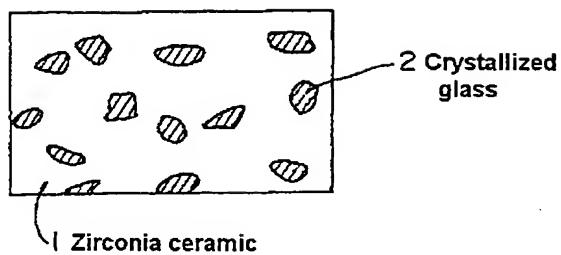


FIG.2

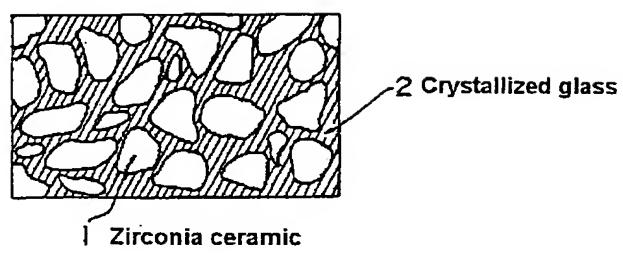


FIG.3

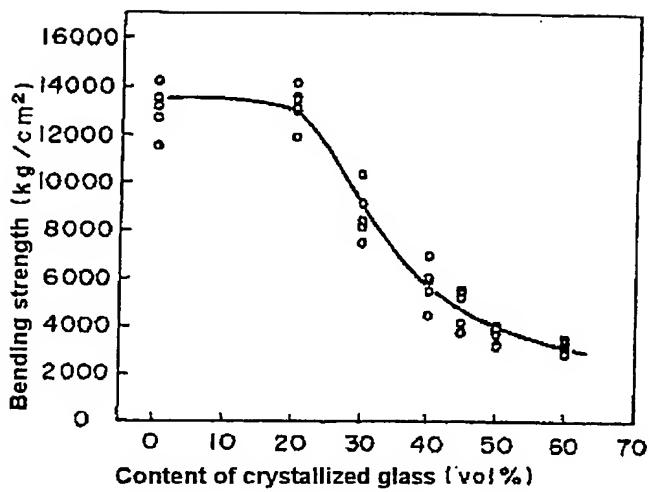


FIG.4

